

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-132680

(43) 公開日 平成7年(1995)5月23日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 4 1 M 5/30				
C 0 9 B 55/00	B			
C 0 9 K 9/02	C			
		9121-2H	B 4 1 M 5/ 26	K
審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 11 頁)				

(21) 出願番号 特願平5-279927

(22) 出願日 平成5年(1993)11月9日

(71) 出願人 000001270

コニカ株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

(72) 発明者 加藤 勝徳

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会
社内

(72) 発明者 田中 達夫

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会
社内

(72) 発明者 駒村 大和良

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会
社内

(54) 【発明の名称】 黒色画像形成組成物及びそれを用いた感熱転写記録材料

(57) 【要約】

【目的】 感熱転写記録において、濃度階調を表現する際に、全濃度域でニュートラルグレーを再現できる黒色画像形成組成物及び、それを用いた画像記録材料を提供する。

【構成】 支持体上に熱移行性の色素を含有する感熱転写層を有し、該熱移行性の色素が501nm～560nmの範囲に主たる吸収極大を有し、かつ400nm～470nmの範囲に副吸収極大を有する色素と570nm～650nmの範囲に吸収極大を有する色素で構成されることを特徴とする感熱転写記録材料。

(2)

【特許請求の範囲】

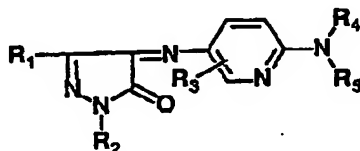
【請求項1】 501nm～560nmの範囲に吸収極大、400nm～470nmの範囲に二次吸収を有する色素と570nm～650nmの範囲に吸収極大を有する色素で構成されることを特徴とする黒色画像形成組成物。

【請求項2】 支持体上に熱移行性の色素を含有する感熱転写層を有し、該熱移行性の色素が501nm～560nmの範囲に吸収極大、400nm～470nmの範囲に二次吸収を有する色素と570nm～650nmの範囲に吸収極大を有する色素で構成されることを特徴とする感熱転写記録材料。

【請求項3】 501nm～560nmの範囲に吸収極大、400nm～470nmの範囲に二次吸収を有する色素が下記一般式(1)で表される色素であることを特徴とする請求項1記載の黒色画像形成組成物。

【化1】

一般式(1)



【式中、R₁、R₂及びR₃は各々、水素原子又は置換基を、R₄及びR₅は各々、置換又は非置換のアルキル基を表す。R₄とR₅は、互いに結合して環を形成してもよい。】

【請求項4】 501nm～560nmの範囲に吸収極大、400nm～470nmの範囲に二次吸収を有する色素が前記一般式(1)で表される色素であることを特徴とする請求項2記載の感熱転写記録材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は感熱転写記録材料、インクジェット記録材料等の画像記録材料に用いられる新規な黒色画像形成組成物に関し、更に詳しくは耐光性に優れ、光照射による色調の変化が少ない黒色画像形成組成物及び該組成物を用いた感熱転写記録材料に関する。

【0002】

【従来の技術】従来から、カラーハードコピーを得る方法として、インクジェット、電子写真、ハロゲン化銀感光材料、感熱転写記録材料等を用いたカラー画像記録技術が検討されている。

【0003】これらの中でも感熱転写記録方法は、操作や保守の容易、装置の小型化、低コストが可能、更にランニングコストが安い等の利点を有している。このような感熱転写記録材料を用いてフルカラー画像を得るには、イエロー、マゼンタ及びシアンの3色それぞれのインク層を有する感熱転写記録材料を用いることにより達成できる。更に黒を表現するために、黒色のインク層を併用し4色とすることが一般的に知られている。

【0004】従来用いられている黒色のインク層は、最

2

大吸収波長の異なる数種類の色素を含有させることにより可視光全領域をカバーして光吸収が行われるように設計されている。しかし、印加エネルギー変化による濃度階調変化において、各色素の印加エネルギーによる熱移行性が異なるため、低濃度部と高濃度部で色調に差が生じたり、又、光照射による色素の耐光性も異なるため、低濃度部と高濃度部で色調に差が生じ、安定したニュートラルグレーを得ることが困難であった。更に、数種類の色素を用いた黒色画像形成材料の場合、フラットな黒色を得るには高濃度で色素をインク層に含有させる必要があり、そのために感熱転写記録材料の保存性が悪くなり、色素の析出、ブロッキング等の膜物性の悪化を引き起こしていた。

【0005】勿論、一つの色素で可視光全領域をカバーできれば上記問題を解決できるが、吸収波形がフラットにならない、熱移行性が悪く感度が出ない、色素の画像保存性が悪い等の欠点を有しているため実用化には至っていない。

【0006】特開平5-201147号には、これらの問題点を改良すべく吸収極大が420nm～500nmの範囲にあり、半値幅が少なくとも100nmの光吸収ピークを有する第1の染料と、吸収極大が570nm～650nmの範囲にあり、半値幅が少なくとも100nmの光吸収ピークを有する第2の染料とを併用することにより達成できるとの記載があるが、未だ低光吸収部が生じ、必要に応じ吸収極大が500nm～550nmの範囲の光吸収ピークを有する第3の染料と吸収極大が620nm～680nmの範囲の光吸収ピークを有する第4の染料を用いる必要があり、不十分であった。

【0007】又、インクとして用いる場合には色素の合成が容易であること、溶剤に対する溶解性が良好であることも重要であり、これらの改良が望まれていた。

【0008】本発明はこれらの問題点を改良すべく為されたものである。即ち、吸収極大が420nm～500nmの範囲にあり、半値幅が少なくとも100nmの光吸収ピークを有する染料と、吸収極大が570nm～650nmの範囲にあり、半値幅が少なくとも100nmの光吸収ピークを有する染料とで形成された時に生じる低光吸収部を無くすために、501nm～560nmの範囲に主たる吸収極大を有し、かつ400nm～470nmに副吸収極大を有する(以下、二次吸収と称する)色素を用いることにより、黄色領域をカバーした色素系が開発された。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の第1の目的は、濃度階調変化を行っても低濃度部と高濃度部での色調の変化が実質的に少ない感熱転写記録材料を提供することにある。

【0010】第2の目的は、インク化適性を有する色素の組合せにより、保存性即ち色素の析出及び／又はブロッキング等を起こさない、感熱転写記録材料及び黒色画像形成組成物を提供することにある。

(3)

3

【0011】第3の目的は、できるだけ少ない種類の染料で安定な黒色画像を与える感熱転写記録材料を提供することにある。

【0012】第4の目的は、少ない印加エネルギーにおいても高い濃度を示す高感度な感熱転写記録材料を提供することにある。

【0013】第5の目的は、得られた黒色画像の安定性、即ち熱及び/又は光に対する保存性が改良された感熱転写記録材料及び黒色画像形成組成物を提供することにある。

【0014】第6の目的は、色素合成における生産性が高く、コストが安い黒色画像形成色素を提供することにある。

【0015】

【課題を解決するための手段】本発明の上記目的は以下の構成により達成された。即ち、

(a) 501nm～560nmの範囲に吸収極大、400nm～470nmの範囲に二次吸収を有する色素と570nm～650nmの範囲に吸収極大を有する色素で構成される黒色画像形成組成物。

【0016】(b) 支持体上に熱移行性の色素を含有する感熱転写層を有し、該熱移行性の色素が501nm～560nmの範囲に吸収極大、400nm～470nmの範囲に二次吸収を有する色素と570nm～650nmの範囲に吸収極大を有する色素で構成される感熱転写記録材料。

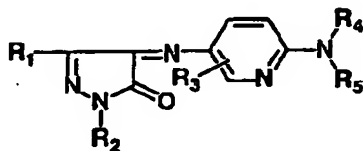
【0017】(c) 501nm～560nmの範囲に吸収極大、400nm～470nmの範囲に二次吸収を有する色素が下記一般式

(1) で表される色素である (a) に記載の黒色画像形成組成物。

【0018】

【化2】

一般式 (1)



【0019】式中、R₁、R₂及びR₃は各々、水素原子又は置換基を、R₄及びR₅は各々、置換又は非置換のアルキル基を表す。R₄とR₅は、互いに結合して環を形成してもよい。

【0020】(d) 501nm～560nmの範囲に吸収極大、400nm～470nmの範囲に二次吸収を有する色素が前記一般式

(1) で表される色素である (b) に記載の感熱転写記録材料。

【0021】尚、501nm～560nmの範囲に吸収極大、400nm～470nmの範囲に二次吸収を有する色素において、主たる吸収極大と二次吸収における吸収極大での吸光度比が1:0.3～1:0.9で表される色素が好ましく、又、570nm～650nmの範囲に吸収極大を有する色素の半値幅が少な

4

くとも100nm以上の吸収を有する色素が好ましい。

【0022】以下、本発明をより詳細に説明する。

【0023】上記一般式 (1) において、R₁、R₂及びR₃で表される置換基は同じであっても異なってもよく、ハロゲン原子 (例えば塩素、臭素、弗素原子等)、アルキル基 (例えば炭素原子数1～8の直鎖又は分岐のアルキル基)、アリール基 (例えばフェニル基)、アルコキシ基 (例えば炭素原子数1～8の直鎖又は分岐のアルキルオキシ基)、アシルアミノ基 (例えば炭素原子数1～8の直鎖又は分岐のアルキルカルボニルアミノ基)、アニリノ基 (例えばフェニルアミノ基)、ウレイド基 (例えば炭素原子数1～8の直鎖又は分岐のアルキルアミノカルボニルアミノ基) 等が挙げられる。

【0024】R₄及びR₅で表される置換又は非置換のアルキル基は同じであっても異なってもよく、各々、炭素原子数1～8の直鎖又は分岐のアルキル基が挙げられ、窒素原子と共に5員又は6員の環を形成してもよい。

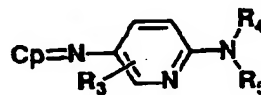
【0025】R₁～R₅の各基は更に置換されてもよく、置換基としてハロゲン原子、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、ウレイド基、アルキルチオ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、アシル基、アミノ基、スルホニル基、スルファモイル基、ニトロ基、シアノ基等が挙げられる。

【0026】570nm～650nmに吸収極大を有する色素は、従来公知の色素から適宜選択して用いることができる。例えばアゾメチン系色素、ナフトキノ系染料、アントラキノ系染料等が挙げられ、好ましくはアゾメチン系色素が挙げられる。又、下記一般式 (2) で表される色素が好ましい。

【0027】

【化3】

一般式 (2)



【0028】式中、R₃、R₄及びR₅は、前記一般式 (1) におけるR₃、R₄及びR₅と、それぞれ同義であり、Cpはアミノピリジン誘導体とアルカリ条件下で酸化剤の存在下に酸化カップリングし得る残基を表し、好ましくはフェノール、ナフトール、ナフトサルタム、ヒドロキシピリドン残基を表す。特に好ましくは下記一般式 (3) で表される。

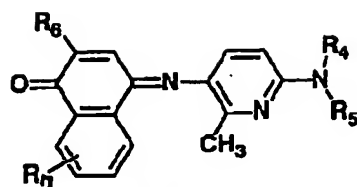
【0029】

【化4】

(4)

5
一般式(3)

6



【0030】式中、 R_4 及び R_5 、は前記一般式(1)における R_4 及び R_5 と、それぞれ同義であり、 R_6 は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アシルアミノ基、カルバモイル基又はウレイド基を表す。 R_7 は一般式(1)における R_3 と同義である。

【0031】一般式(1)で表される色素と一般式(2)で表される色素は、それぞれ30:70~70:30重量%の範囲で組み合わせることが好ましく、それぞれ2種以上を併用してもよい。

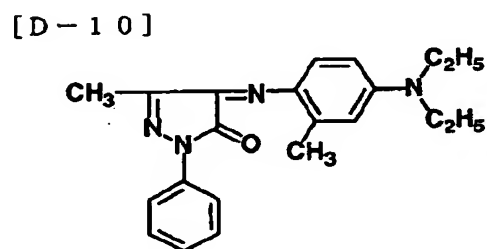
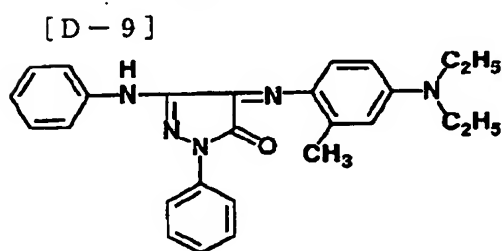
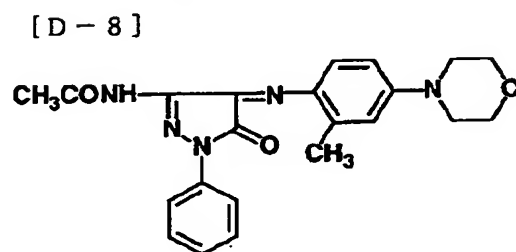
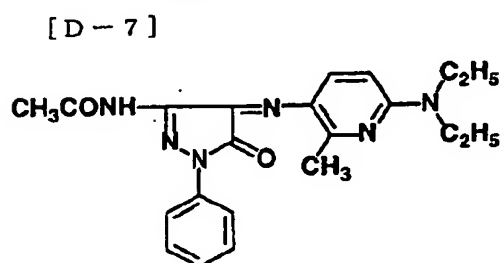
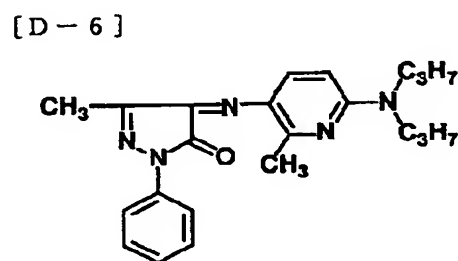
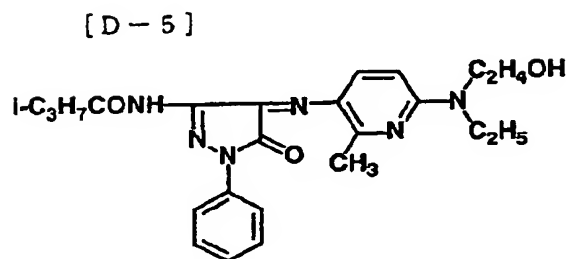
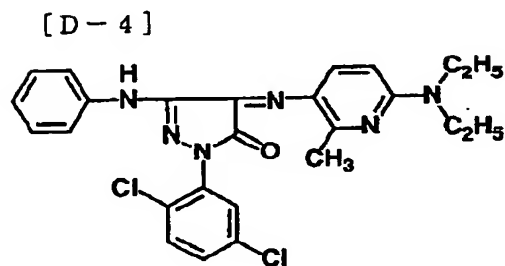
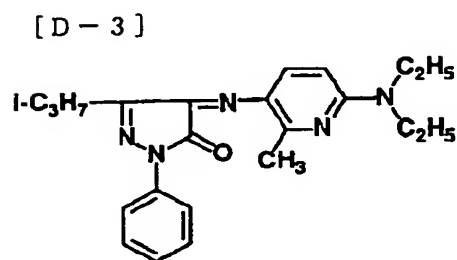
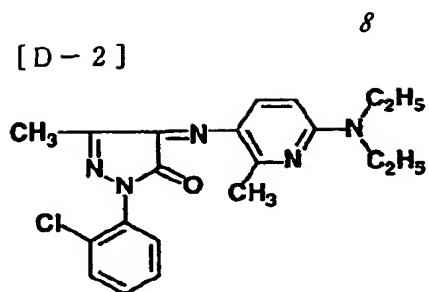
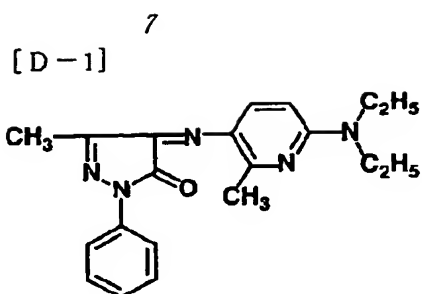
【0032】一般式(1)及び、一般式(2)又は(3)で表される色素は、従来公知の方法で容易に合成できる。

【0033】以下に一般式(1)で表される色素の具体例を示すが、これらの化合物に限定されるものではない。

【0034】

【化5】

(5)

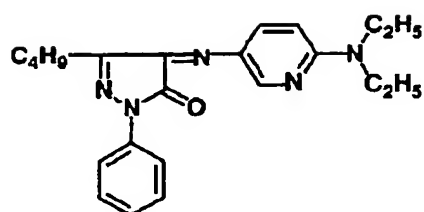


[0035]

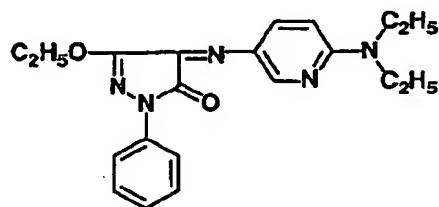
40 [化6]

(6)

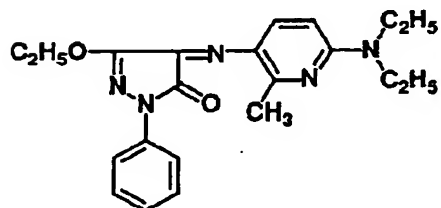
9
[D-11]



[D-13]

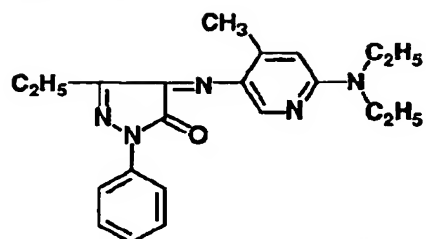


[D-15]

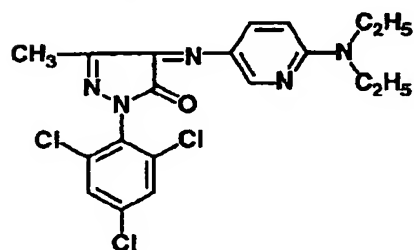


【0036】以下、好ましく用いられる570nm~650nmに吸収極大を有する色素の具体例を示すが、これらの化合物に限定されない。

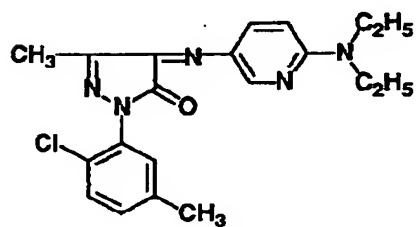
10
[D-12]



[D-14]



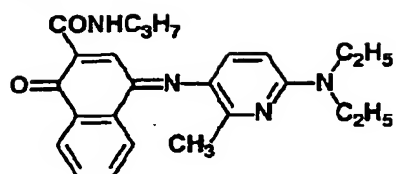
[D-16]



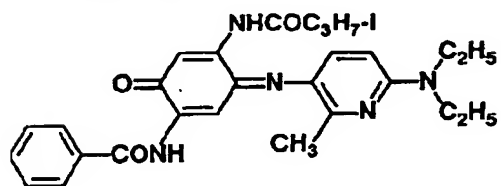
【0037】

【化7】

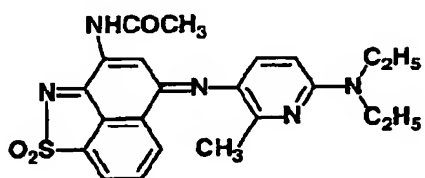
(7)

11
[E-1]

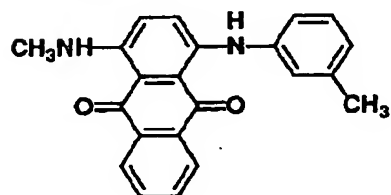
[E-3]



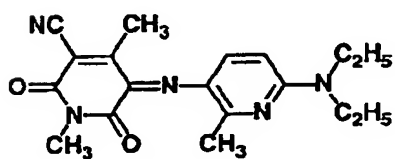
[E-5]



[E-7]

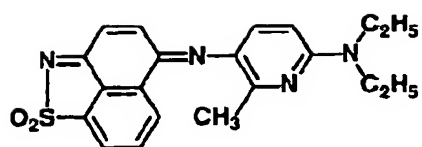


[E-9]

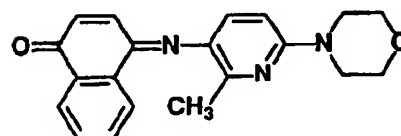


[0038]

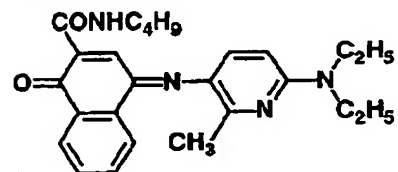
[E-2]



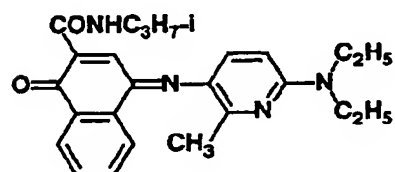
[E-4]



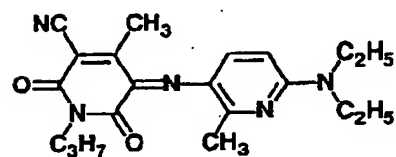
[E-6]



[E-8]

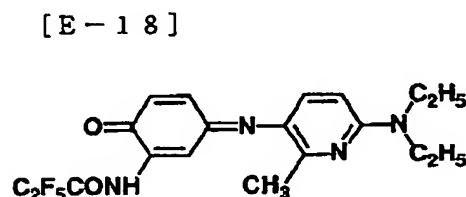
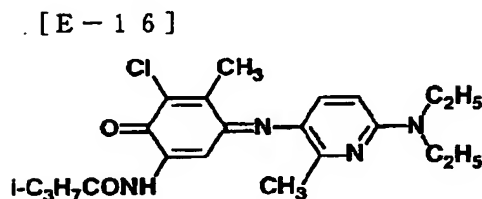
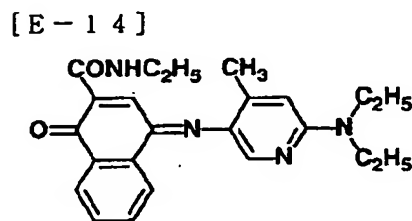
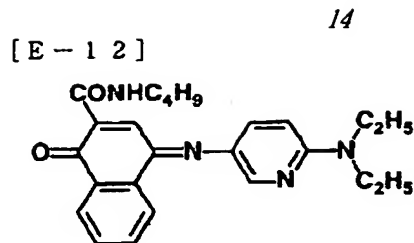
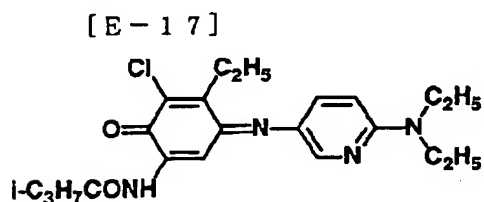
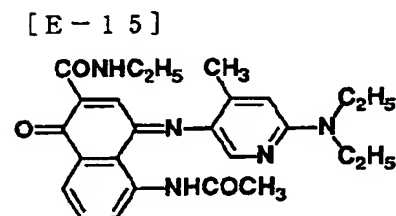
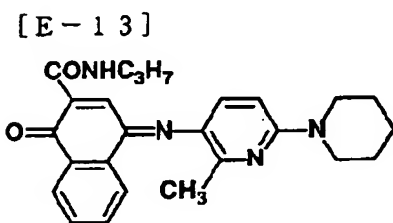
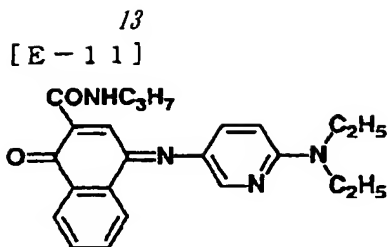


[E-10]



[化8]

(8)



【0039】次に本発明の色素の組合せによる黒色画像形成組成物について説明する。

【0040】組成物をインクとして用いる場合、有機溶媒可溶性樹脂を結着剤として用いる。該樹脂としては、セルロース系、アクリル酸系、澱粉系、エポキシ系等の水溶性樹脂；アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリビニルブチラール、エチルセルロース、アセチルセルロース、ポリエステル、AS樹脂、フェノキシ樹脂等の有機溶媒可溶性樹脂を挙げることができる。

【0041】更に、インク調製の為の媒体として、水性樹脂に用いられる水の他、メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール類；メチルセロソルブ、エチルセロソルブ等のセロソルブ類；トルエン、キシレン等の芳香族類；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類；テトラヒドロフラン等のエーテル類；ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン等のアミド類等の有機溶媒を用いることができる。更に必要に応じ、有機、無機の非昇華性微粒子、分散剤、帯電防止剤、消泡剤、酸化防止剤、粘度調整剤等を加えることができる。

【0042】次に本発明の色素を用いた感熱転写材料について説明する。

【0043】本発明の感熱転写材料は、支持体上に少なくとも色素及びバインダーからなる色素含有層を有する。色素の含有量は、支持体1m²当たり0.05~10gが好ましい。

【0044】バインダーとしてはアクリル樹脂、メタクリル樹脂、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリビニルブチラール、ポリビニルアセタール、ニトロセルロース、エチルセルロース等の溶剤可溶性ポリマーが好ましい。これらのバインダーは、1種又は2種以上を有機溶媒に溶解して用いるだけでなく、ラテックス分散の形で使用してもよい。バインダーの使用量としては、支持体1m²当たり0.1~20gが好ましい。

【0045】前記色素含有層は、本発明の色素をバインダーと共に溶剤中に溶解することにより、或いは溶媒中に微粒子状に分散させることにより感熱転写層形成用インク液を調製し、支持体上に塗布し適宜乾燥することにより形成できる。色素含有層の厚さは、乾燥膜厚で0.1~10μmが好ましい。

【0046】支持体としては、寸法安定性が良く、記録の際感熱ヘッド等の加熱に耐えるものであれば制約され

30

40

50

(9)

15

ないが、コンデンサー紙、グラシン紙のような薄葉紙、ポリエチレンテレフタレート、ポリアミド、ポリカーボネートのような耐熱性のプラスチックフィルム等が好ましく用いられる。

【0047】支持体の厚さは2～30 μm が好ましく、又、支持体にはバインダーとの接着性の改良や色素の支持体への転写、染着を防止する目的で選択されたポリマーからなる下引層を有することが好ましい。更に支持体の裏面（色素含有層と反対側）には、ヘッドが支持体に粘着するのを防止する目的でスリッピング層を有してもよい。

【0048】本発明の感熱転写材料をフルカラー画像記録が可能な感熱転写材料に適用するには、イエロー色素からなるイエロー感熱転写層、マゼンタ色素からなるマゼンタ感熱転写層、シアン色素からなるシアン感熱転写層及び本発明の黒色色素からなる黒色感熱転写層の合計4層を支持体上の同一表面上に順次繰り返して塗設することが好ましい。

【0049】本発明の感熱転写材料を用いた記録方法としては、感熱転写材料の色素含有層と受像材料とを重ね合わせてから、画像情報に応じた熱を感熱転写記録材料に与え、色素による画像を受像材料上に形成する。

【0050】受像材料は、一般に支持体上に受像層を有*

色素 (D-1)	4g
色素 (E-9)	4g
ポリビニルブチラル樹脂 (BL-1: 積水化学工業製)	5g
メチルエチルケトン	200cc

—比較用インクの調製—

下記の原料を混合して本発明外の色素を含有する均一な※

色素 (Y-1)	4g
色素 (M-1)	3g
色素 (C-1)	3g
ポリビニルブチラル樹脂 (BL-1: 前出)	5g
メチルエチルケト	200cc

上記インクを、厚さ4.5 μm のポリエチレンテレフタレート (PET) ベース上にワイヤーバーを用いて乾燥後の塗布量が0.8g/ m^2 になるよう塗布・乾燥し、PETフィルム上に感熱転写層を有する感熱転写材料1を作成した。なお、上記PETベースの裏面には、スティッキング防止層としてシリコン変性ウレタン樹脂 (SP-2105: 大日精化製) を含むニトロセルロース層が設けられている。

【0056】

【化9】

16

* するものが用いられる。受像材料の支持体としては、紙、プラスチックフィルム、又は紙-プラスチックフィルム複合体を用いることが出来る。具体的には、特開平3-54556号5頁右上欄17行～左下欄11行に記載の支持体が挙げられる。

【0051】受像層はポリマーバインダーから構成される。ポリマーバインダーとしては熱可塑性ポリマーが好ましく、例えばポリエステル樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、塩化ビニルと他のモノマー（例えば酢酸ビニル等）との共重合樹脂、ポリビニルブチラル、ポリビニルピロリドン、ポリカーボネート等の1種又は2種以上からなるポリマー層を形成する。

【0052】

【実施例】以下に本発明の感熱転写記録材料の具体的実施例を提示するが、本発明の実施態様はこれらに限定されない。

【0053】実施例1

(感熱転写材料の作製)

—インクの調製—

下記の原料を混合して本発明の色素を含有する均一な溶液のインクを得た。

【0054】

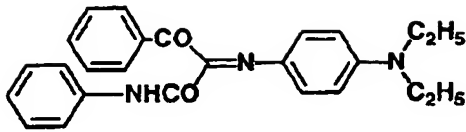
※溶液のインクを得た。

【0055】

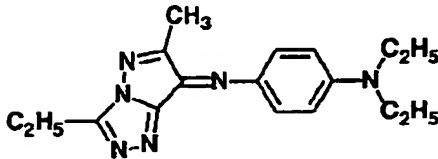
4g
3g
3g
5g
200cc

(10)

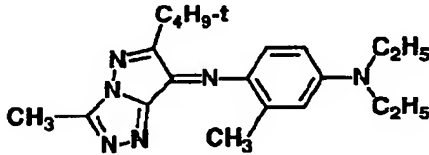
[Y-1]



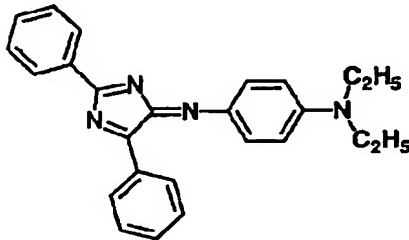
[M-1]



[M-2]



[C-1]



【0057】（受像材料の作製）紙の両面にポリエチレンをラミネートした支持体（片側のポリエチレン層に白色顔料（TiO₂）と青味剤を含む）の上に、受像層としてエステル変性シリコン（付き量0.15 g/m²）を含むポリエステル樹脂を含むメチルエチルケトン溶液をポリエステル樹脂の付量が5 g/m²になるよう塗布・乾燥し、受像材料を得た。

【0058】（転写画像の作成）前記感熱転写材料1の感熱転写層と上記受像材料の受像層を重ね合わせ、感熱ヘッドを感熱転写材料の裏面から当てて、下記の記録条件で画像記録を行ったところ、階調性に優れ、且つ高濃度と低濃度部での色調の変化が実質的に少ない優れた黒色画像1が得られた。得られた画像の最高濃度は表2に示す。

【0059】（記録条件）

主走査、副走査の記録密度：8ドット/mm 記録電力：0.6W/ドット

加熱時間：20msec～0.2msecの間で段階的に加熱時間を調整

上記の感熱転写材料1の色素を、表1に示す色素に変えた以外は感熱転写材料1と同じ構成で本発明の感熱転写材料2～8及び比較感熱転写材料9、10を作製し、上記

18

と同じ方法により黒色画像2～10を作成した。得られた画像の最高濃度を表2に示す。

【0060】

【表1】

感熱転写材料No	用いた色素
2（本発明）	D-1+E-1
3（本発明）	D-1+E-2
4（本発明）	D-1+E-3
5（本発明）	D-3+E-1
6（本発明）	D-3+E-3
7（本発明）	D-3+E-9
8（本発明）	D-10+E-9
9（比較）	A[Y-1+M-1+C-1]
10（比較）	B[Y-1+M-2+C-1]

【0061】（耐光性評価）得られた転写画像にキセノンフェードメーターで光照射を行い、各画像の色素残存率で耐光性を評価した。色素残存率の結果も併せて表2に示す。

【0062】尚、色素残存率（%）は、光照射前の濃度をD₀、光照射後の濃度をDとして、D/D₀×100で表す。

【0063】

【表2】

画像No	用いた色素	Dmax	残存率
1	D-1+E-9	2.20	83%
2	D-1+E-1	2.30	89%
3	D-1+E-2	2.25	86%
4	D-1+E-3	2.37	87%
5	D-3+E-1	2.28	90%
6	D-3+E-3	2.33	86%
7	D-3+E-9	2.18	81%
8	D-10+E-9	1.90	60%
9	A	1.85	30%
10	B	1.83	35%

【0064】表2に示す通り、本発明の色素を用いた感熱転写材料は色素の転写性が優れているので、比較材料8に比べて得られる画像濃度が高く、又、耐光性にも優れた光照射による色調の変化が少ないことがわかる。

【0065】

【発明の効果】以上の実施例が示す通り、本発明の色素は吸光係数が大きく、耐光性も良好である。従って本発明の色素は、感熱転写材料を初めとする画像形成材料に用いた場合に優れた特性を示すことができる。

(11)

【手続補正書】

【提出日】平成6年10月27日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0034

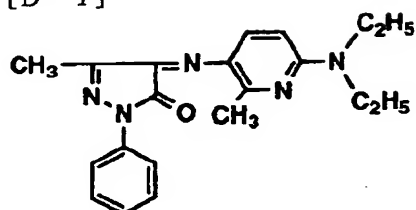
【補正方法】変更

【補正内容】

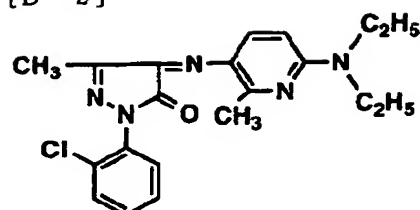
【0034】

【化5】

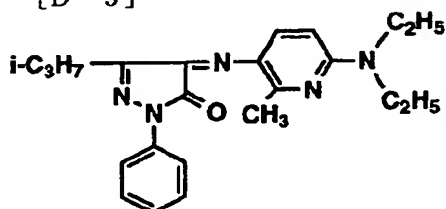
[D-1]



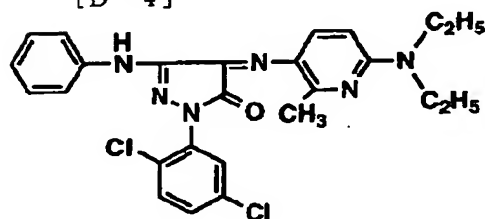
[D-2]



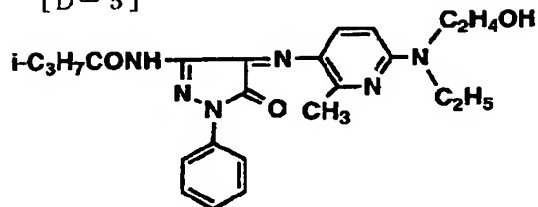
[D-3]



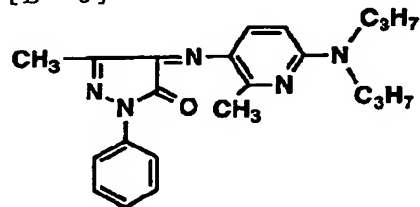
[D-4]



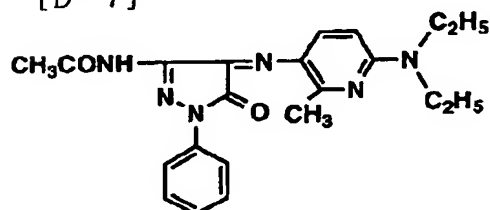
[D-5]



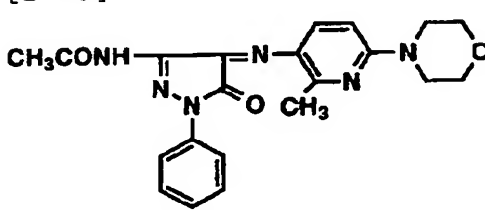
[D-6]



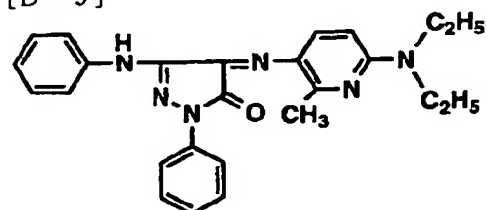
[D-7]



[D-8]



[D-9]



[D-10]

